КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ
Том 51 1989 № 6

УДК 541.[182+133]:537

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ НА ЕЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Жарких Н. И.

Развита общая теория влияния пространственной неоднородности какого-либо параметра дисперсной системы на ее среднюю электропроводность K_1. Обнаружено, что оценка K_1 на основе среднего значения параметра и теории, основанной на предположении об однородности суспензии, в общем случае является смещенной, причем смещение это не имеет однозначной связи с дисперсией распределения параметра. На примере высокочастотного предела электропроводности концентрированной суспензии сферических частиц с поверхностной проводимостью проиллюстрировано влияние пространственной неоднородности объемной доли и поверхностной проводимости на K_1.

Измерение электропроводности водных дисперсных систем — широко используемый метод определения поверхностной проводимости частиц [1]. Чтобы связать вклад частиц в проводимость суспензии с их поверхностной проводимостью, необходима теория, которая обычно строится на основе предположения о макроскопической однородности дисперсной системы. Последнее означает, что любой локальный объем системы, т. е. объем, содержащий много дисперсных частиц, но малый по сравнению с размерами измерительной ячейки в целом, имеет одни и те же свойства. В данном сообщении будут изучены некоторые следствия, вытекающие из нарушения этого предположения.

Чтобы не осложнять выкладок, ограничимся случаем частот электрического поля, лежащих выше частоты низкочастотной диэлектрической дисперсии, когда концентрационная поляризация частиц не успевает развиться. Тогда распределение электрического потенциала φ определяется уравнением

$$\operatorname{div} K(\mathbf{r}) \operatorname{grad} \varphi = 0 \qquad (1)$$

где $K(\mathbf{r})$ — локальная электропроводность. Эта величина зависит от координат из-за того, что некоторый фактор (или факторы) f, определяющий вклад частиц в локальную электропроводность, распределен неоднородно

$$K(\mathbf{r}) = K(f(\mathbf{r})) \qquad (2)$$

Общая теория может быть построена независимо от конкретной природы этого фактора; конкретизации его будут даны ниже.

Пусть измерительная ячейка представляет собой два бесконечных параллельных плоских электрода, расположенных на расстоянии L (система координат выбрана так, что ось z перпендикулярна электродам). Электропроводность дисперсной системы K_1, получаемая из решения уравнения (1) с соответствующими краевыми условиями, является функционалом от локальной электропроводности

$$K_1 = \Phi[K(\mathbf{r})] \qquad (3)$$

Вид функционала (3) в общем случае нам неизвестен, но очевидно, что для однородной суспензии, когда $K = \text{const}$, $K_1 = K$.

Относительно фактора f предположим, что нам известно его среднее значение f_0:

$$f_0 = \frac{1}{V} \iiint f(\mathbf{r})\, dV \tag{4}$$

(здесь V — объем дисперсной системы) и дисперсия его пространственного распределения Df:

$$Df = \frac{1}{V} \iiint (f(\mathbf{r}) - f_0)^2\, dV \tag{5}$$

Если эта последняя величина равна нулю, то мы имеем однородное распределение фактора f и по измерению K_1 можем судить о величине f_0, обратив соотношение

$$K_1 = K(f_0) \tag{6}$$

Наличие неоднородности приводит к тому, что величина K_1 становится случайной величиной — функционалом от случайной функции $f(\mathbf{r})$. Вычислим, как смещается ее среднее значение по сравнению с (6). Для этого рассмотрим две модели неоднородности: последовательное соединение слоев, параллельных электродам, когда

$$f = f(z) \tag{7}$$

и параллельное соединение цилиндрических проводящих элементов, ориентированных перпендикулярно электродам, когда

$$f = f(x, y) \tag{8}$$

В первом случае

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{dz}{K(f(z))} \tag{9}$$

во втором

$$K_1 = \frac{1}{S} \iint K(f(x, y))\, dx\, dy \tag{10}$$

где S — площадь поверхности электродов. Функционалы (9)—(10) являются частными случаями (3).

Если мы представим f в виде

$$f(\mathbf{r}) = f_0 + f_1(\mathbf{r}) \tag{11}$$

и предположим, что амплитуда колебаний f_1 мала

$$|f_1| \ll f_0 \tag{12}$$

то (9)—(10) можно преобразовать к виду

$$K_1 = K_0 \left(1 + \frac{Df}{K_0} \left({}^1/_2 \frac{\partial^2 K}{\partial f^2} - \frac{1}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial f} \right)^2 \right)\right) \tag{13}$$

$$K_1 = K_0 \left(1 + \frac{Df}{2K_0} \frac{\partial^2 K}{\partial f^2}\right) \tag{14}$$

где $K_0 = K(f_0)$ и производные берутся при $f = f_0$. Таким образом, оценка (6) для математического ожидания величины в общем случае оказывается смещенной.

Физический смысл первого поправочного члена в (13)—(14) очевиден; так как в суспензии имеются участки и с повышенным, и с пониженным f, то итог будет зависеть от соотношения вкладов этих участков. При линейной зависимости $\left(\frac{\partial^2 K}{\partial f^2} = 0 \right)$ выигрыш, вносимый участками с повышенным f (будем считать, что K с ростом f растет), в точности равен проигрышу, вносимому участками с пониженным f. При вогнутой

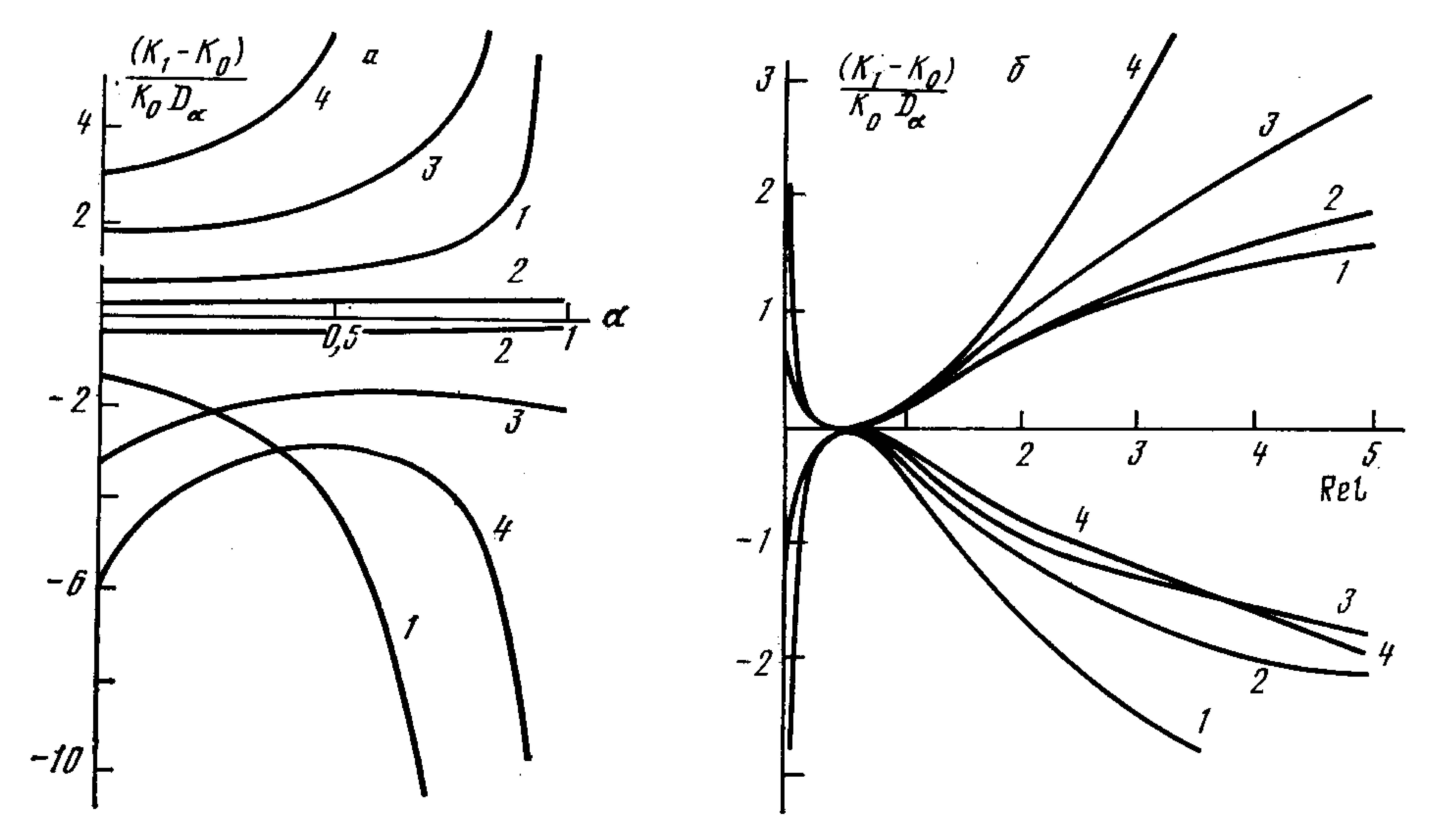


Рис. 1. Влияние неоднородности объемной доли на электропроводность. Зависимость электропроводности от объемной доли частиц при фиксированных Rel, равных *1* — 0; *2* — 1; *3* — 5; *4* — ∞ (*а*) и от Rel при фиксированной объемной доле α, равной *1* — 0,001; *2* — 0,3; *3* — 0,6; *4* — 0,9 (*б*). Кривые, соответствующие параллельному соединению, лежат выше оси абсцисс, последовательному соединению — ниже этой оси

кривой (2) $\left(\frac{\partial^2 K}{\partial f^2}>0\right)$ положительный вклад от участков с повышенным f преобладает над отрицательным вкладом участков с пониженным f и общий итог оказывается положительным. При выпуклой кривой (2) ситуация прямо противоположная.

Второй поправочный член в (13) связан с нелинейным в общем случае характером функционала (3). Этот член заслуживает особого внимания, так как обусловленное им различие выражений (13) и (14) демонстрирует недифференцируемость по Фреше функционала (3) на функции $f(\mathbf{r})=\text{const}$. Существование производной Фреше предполагает пропорциональность прироста K_1 и нормы пробной функции f_1 (в нашем случае в качестве нормы выбрана дисперсия (5) или эвклидова норма) и независимость коэффициента пропорциональности от вида пробной функции. Так как для различных конкретных видов пробной функции (9)—(10) эти коэффициенты различны, то производная Фреше не существует. Таким образом, даже если мы знаем дисперсию распределения фактора f, мы не можем внести определенную поправку в оценку (6).

Для конкретизации выражений (13)—(14) воспользуемся результатами работы [2], в которой получена следующая формула для высокочастотного предела электропроводности концентрированной суспензии сферических частиц

$$\frac{K}{K_p}=\frac{2(1+\text{Rel})-2\alpha(1-2\,\text{Rel})}{2(1+\text{Rel})+\alpha(1-2\,\text{Rel})} \tag{15}$$

где K_p — электропроводность раствора, находящегося в равновесии с данной дисперсной системой; α — объемная доля частиц; $\text{Rel}=\varkappa^\sigma/K_p a$ — критерий поверхностной проводимости ($\varkappa^\sigma$ — поверхностная проводимость, a — радиус частиц).

В этой модели есть два фактора, влияющие на локальную электропроводность K: объемная доля и Rel. Оба эти фактора в принципе могут быть распределены неоднородно. Выбирая в качестве фактора f, фигурирующего в общей теории, сначала α, а затем Rel и вычисляя соответствующие частные производные, мы можем вычислить поправки

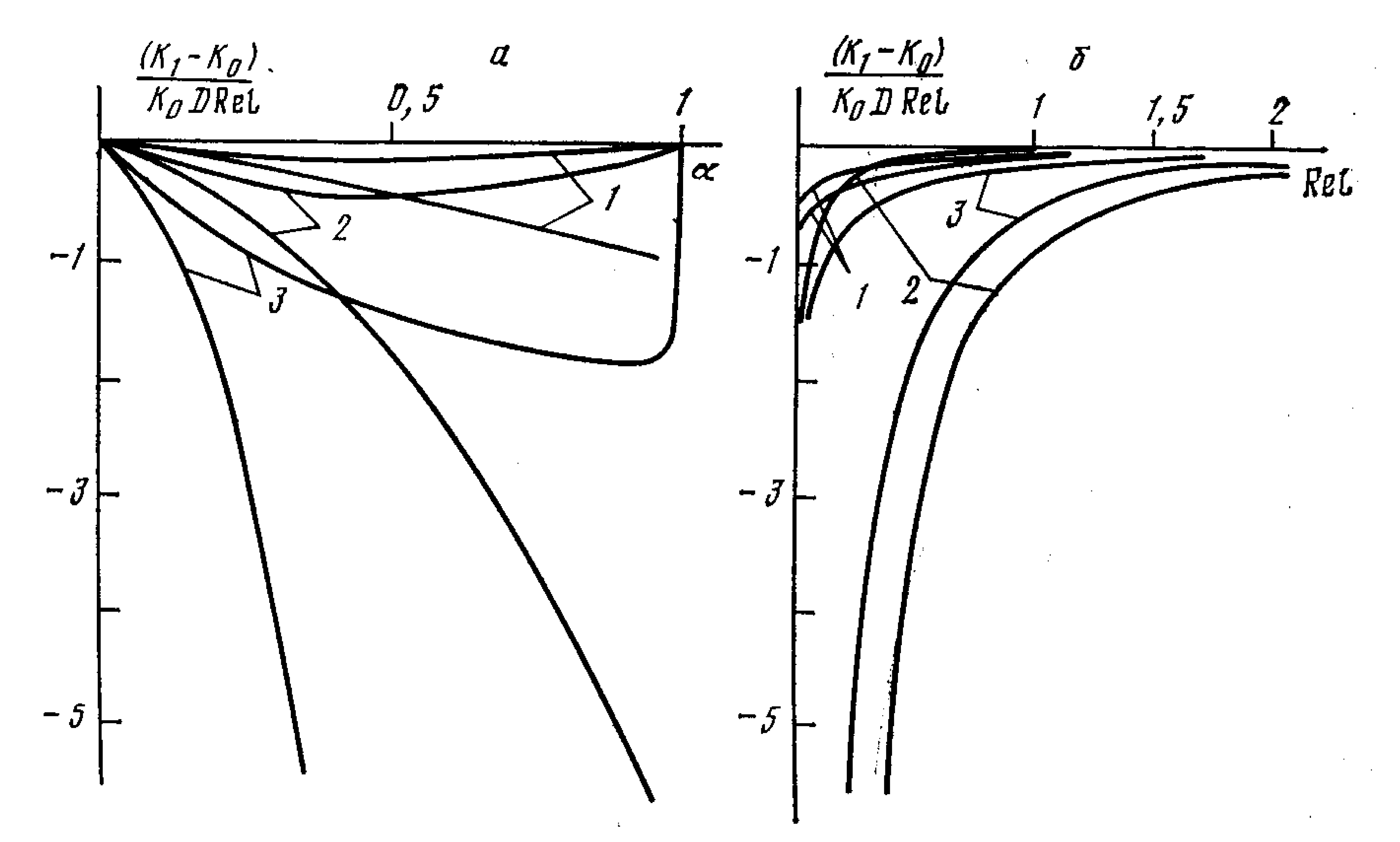


Рис. 2. Влияние неоднородности Rel на электропроводность. Зависимость электропроводности от объемной доли частиц при фиксированных Rel, равных *1* — 0,001; *2* — 0,4; *3* — 1 (*а*) и от Rel при фиксированной объемной доле, равной *1* — 0,1; *2* — 0,6; *3* — 0,9 (*б*). Для одних и тех же параметров кривые, соответствующие параллельному соединению, лежат выше кривых, соответствующих последовательному соединению

к электропроводности, обусловленные дисперсией этих факторов. Эти поправки изображены на рис. 1, 2.

Из этих графиков видно, что влияние разброса объемной доли минимально вблизи точки изопроводимости системы ($\mathrm{Rel}_{iso} = {}^1/_2$), а влияние разброса Rel – при $\mathrm{Rel} \geqslant 1{,}5$. Таким образом, наиболее благоприятным режимом для точного измерения вклада частиц в электропроводность надо признать область $0{,}5 \leqslant \mathrm{Rel} \leqslant 2$ и умеренных объемных долей ($0{,}2 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}5$). Разброс объемной доли оказывает более сильное влияние на проводимость, чем разброс Rel; пространственная неоднородность распределения Rel всегда снижает проводимость, тогда как для неоднородности объемной доли даже знак эффекта зависит от характера пространственной зависимости.

Особо следует остановиться на применении формул (13)—(14) к изополяризационному состоянию суспензии, достигаемому при $\mathrm{Rel} = {}^1/_2$. Как отмечалось в [2] (и это ясно видно из (15)), при этом значении Rel состояние изопроводимости возникает независимо от величины объемной доли. Поэтому все производные K по α равны нулю и разброс объемной доли не смещает точку изопроводимости. На наш взгляд, это важный теоретический аргумент в пользу метода изопроводимости как метода точного определения $\varkappa^\sigma$.

Разброс частиц по Rel влияет на электропроводность даже в точке изопроводимости. Это влияние выражается формулами

$$\frac{(K_1 - K_p)}{K_p D\,\mathrm{Rel}} = \begin{cases} -\dfrac{4\alpha\,(1-\alpha)}{3} & \text{параллельное соединение} \\[2ex] -\dfrac{2\alpha\,(5-2\alpha)}{3} & \text{последовательное соединение} \end{cases} \qquad (16)$$

Графики этих зависимостей показаны на рис. 3, *а*. Так как зависимость K от Rel является выпуклой (при $\mathrm{Rel} = \infty$ достигается насыщение), то разброс по Rel приводит к снижению общей проводимости. Если мы будем игнорировать этот разброс и интерпретировать результаты эксперимента по формуле (6), то мы получим кажущееся смещение точки

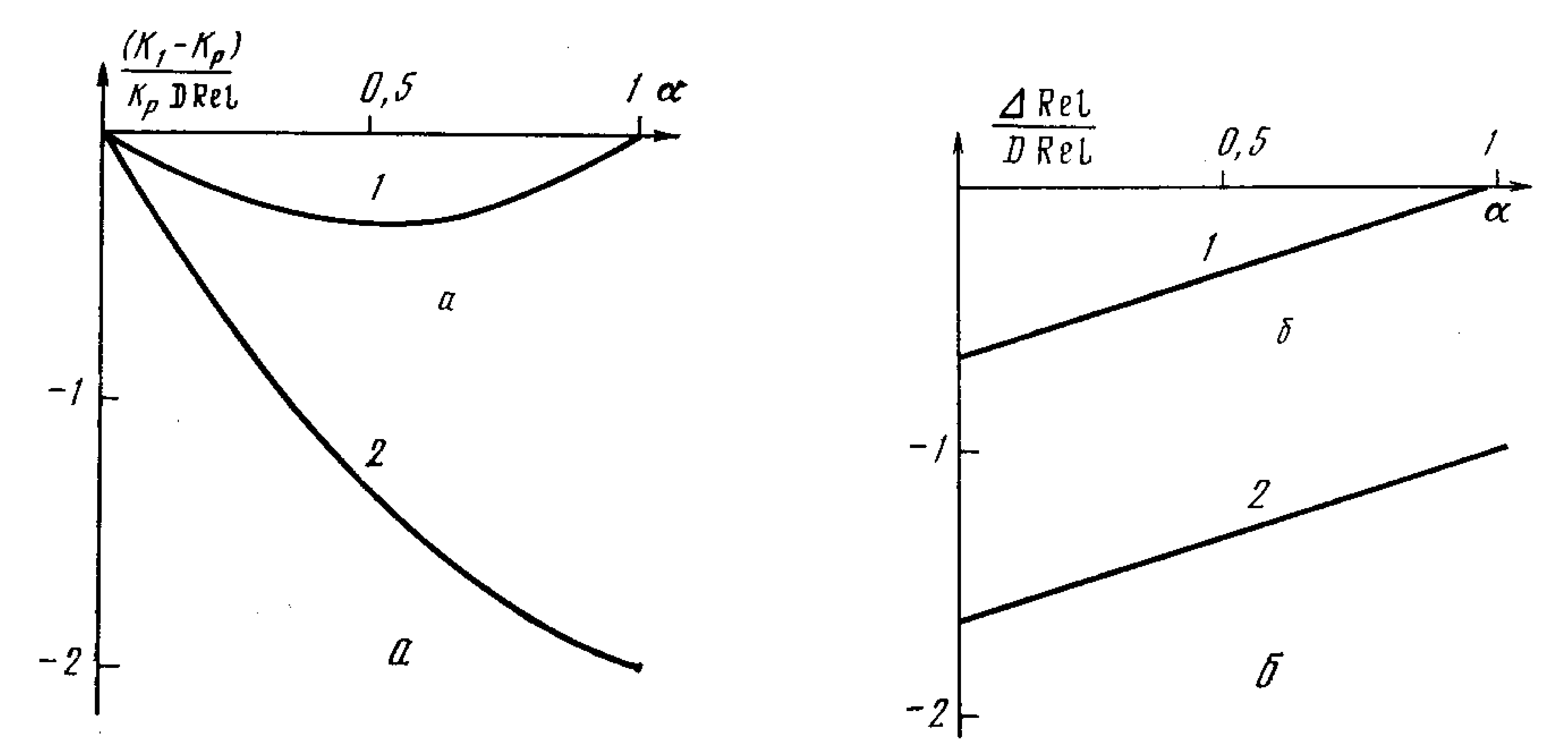


Рис. 3. Зависимость кажущего сдвига точки изопроводности (*а*) и Rel_{iso} (*б*) от объемной доли: *1* — параллельное соединение, *2* — последовательное

изопроводности Δ Rel:

$$\Delta \mathrm{Rel} = \begin{cases} -{}^2/_3(1-\alpha)D\,\mathrm{Rel} & \text{параллельное соединение} \\ -\dfrac{(5-2\alpha)}{3}D\,\mathrm{Rel} & \text{последовательное соединение} \end{cases} \qquad (17)$$

Графики этих зависимостей показаны на рис. 3, *б*. Формулы (17) означают, что если наша суспензия фактически находится в состоянии изопроводимости, то из-за маскирующего эффекта разброса Rel мы будем приписывать частицам значение Rel, меньшее на величину (17). Аналогично, наблюдая изопроводимость, мы будем приписывать частицам Rel$=$ $={}^1/_2$, в то время как на самом деле Rel больше $^1/_2$ на абсолютную величину (17).

Одной из конкретных причин возникновения пространственной неоднородности объемной доли является седиментация. Если электроды измерительной ячейки ориентированы вертикально, обусловленная седиментацией неоднородность будет иметь вид (8). При горизонтальной ориентации электродов неоднородность будет иметь вид (7). Поэтому точное измерение электропроводности подходящей суспензии при различных ориентациях электродов позволит экспериментально исследовать различие, предсказываемое формулами (13)—(14).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. 256 с.
2. *Борковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М.*//Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 645.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
7.XII.1987

INFLUENCE OF THE DISPERSE SYSTEM INHOMOGENEITY ON ITS ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Zharkikh N. I.

General theory of the influence of the spatial inhomogeneity of a disperse system on its mean electrical conductivity K_1 is developed. It is found that the estimation of K_1 from the mean value of the parameter and from theory, which is based on the assumption of the homogeneity of the suspension, is in the general case biased; this bias is not uniquely related to the parameter distribution scatter. The influence of the spatial inhomogeneity of the volume fraction and of the surface conductivity on K_1 is illustrated as exemplified by the high-frequency limit of the electrical conductivity of a concentrated suspension of spherical particles possessing surface conductivity.